

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-017336

(43)Date of publication of application : 22.01.1992

(51)Int.Cl.

H01L 21/3205
H01L 21/90

(21)Application number : 02-119803

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 11.05.1990

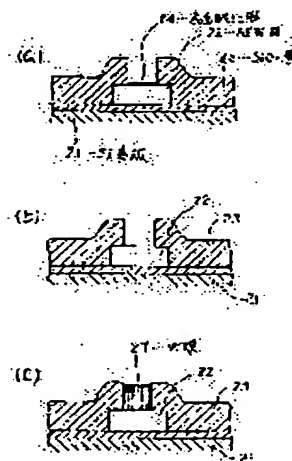
(72)Inventor : NISHITANI EISUKE
TSUJIKU SUSUMU
TOKUNAGA TAKAFUMI
TAMARU TAKESHI

(54) METHOD OF BURYING METAL IN PORE

(57)Abstract:

PURPOSE: To achieve a method by which selectivity does not lower even if cleaning of pore foundations is done, by which side effects such as deterioration of buried shapes, Al corrosion, exfoliation of films, etc., do not occur, and by which good burying and good conductivity can be achieved, by doing the cleaning of the foundation surfaces at the pore bottoms not accompanied by the activation of an insulating film surface, and selective CVD of metal successively.

CONSTITUTION: This invention is concerned with a method of burying metal 27 in pores bored to expose parts of a board foundation in an insulating film 23 on a board 21, by selective chemical deposition (CVD) of metal, and contains process of executing successively a process of cleaning the foundation surfaces at pore bottoms not accompanied by the activation of the surface of the insulating film 23 on the above-mentioned board 21, and a process of burying the metal 27 in the above-mentioned pores by selective CVD of metal. For example, after an SiO₂ film 23 is formed on Al wiring 22 formed on the Si board 21, pores are bored. Next, Cl₂:NF₃ plasma etching is done and surface oxide films 24 of Al at the pore bottoms are removed. After that, W films 27 are grown directly on the Al wiring 22 and the through holes are buried by the selective CVD using WF₆ and SiH₄.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-17336

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)1月22日

H 01 L 21/3205
21/90

A

6810-4M

6810-4M

H 01 L 21/88

K

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全13頁)

⑭ 発明の名称 微細孔への金属穴埋め方法

⑮ 特 願 平2-119803

⑯ 出 願 平2(1990)5月11日

⑰ 発 明 者 西 谷 英 輔

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑰ 発 明 者 都 竹 進

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑰ 発 明 者 徳 永 尚 文

東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立製作所デバイス開発センタ内

⑰ 発 明 者 田 丸 剛

東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立製作所デバイス開発センタ内

⑱ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑲ 代 理 人 弁理士 小川 勝男

外1名

明 細 書

1 発明の名称

微細孔への金属穴埋め方法

2 特許請求の範囲

1 基板上の絶縁膜に、該基板下地の一部を露出させるために設けた微細孔を、金属の選択化学蒸着(CVD)によって金属を穴埋めする方法にかいて、

(1) 上記基板上の絶縁膜表面の活性化を伴わない微細孔底部の下地表面の清浄化処理工程と、

(2) 金属の選択CVDによって、上記微細孔に金属を穴埋めする工程とを、

順次実施するプロセスを含むことを特徴とする微細孔への金属穴埋め方法。

2 請求の範囲第1項にかいて、絶縁膜表面の活性化を伴わない微細孔底部の下地表面の清浄化処理が、少なくともハロゲンガスもしくはハロゲン化合物ガスを含むガスのプラズマ処理であることを特徴とする微細孔への金属穴埋め方法。

3 請求の範囲第1項または第2項にかいて、微細孔底部の露出した基板下地がAlまたはAlを主成分とする合金のうちのいずれかであって、上記微細孔底部の露出した基板下地の清浄化処理に用いるハロゲンガスもしくはハロゲン化合物ガスが、フッ素ガスまたはフッ素化合物ガスと、塩素ガスまたは塩素化合物ガスとの混合ガスであることを特徴とする微細孔への金属穴埋め方法。

4 請求の範囲第1項、第2項または第3項にかいて、フッ素化合物ガスがNF₃またはCF₄であり、上記塩素化合物ガスがCl₂またはBCl₃であることを特徴とする微細孔への金属穴埋め方法。

5 請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項にかいて、基板を大気中にさらすことなく、基板上の絶縁膜表面の活性化を伴わない微細孔底部の下地表面の清浄化処理工程と、金属の選択CVDによって、上記微細孔に金属を穴埋めする工程とを、連続して行うことを特徴とする

微細孔への金属穴埋め方法。

1 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

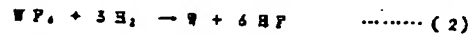
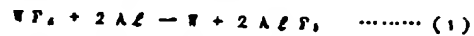
本発明は、基体上の絶縁膜に基板下地の一部を露出させるために設けた微細孔を金属の選択CVD(化学蒸着)により穴埋めする方法に係り、特に十分な選択性の確保と、良好な導通特性を両立して微細孔を金属で穴埋めするのに好適な金属穴埋め方法に関する。

(従来の技術)

LSIの高集積化に伴い、素子配線間あるいは各配線間を接続する配線設計の困難性が増大し、その解決手段として多層配線が不可欠な技術となり、下層配線と、絶縁膜を介して設けた上層配線とを接続するために、必要に応じて、絶縁膜に微細な導通孔(スルーホール)を設け、該スルーホールを導体で穴埋めする方法がとられている。スルーホールを穴埋めする方法としてはいくつかの方法があるが、その中で、スルーホール径が微細な場合にも穴埋め性の良好な方法として、金属

(特にタングステン)の選択CVDが、実用化が最も期待されている方法である。

Wの選択CVDは、250℃以上に加熱した試料上にフッ化タングステン(WF₆)ガスおよび水素(H₂)ガスの混合ガスを導入、接触させて、下記いずれかの反応により、下地金属(ここではAlの場合の例を示す)上にタングステン(W)膜を成長させる方法である。



SiO₂等の絶縁膜上では、(1)の反応は起こらず、また(2)の反応も700℃以下の温度では進行しないため、WがAl上のみ選択成長し、スルーホールの穴埋めが達成されることになる。

Wの選択CVDに関する従来の技術は、ジャーナルオブエレクトロケミカルソサイエティ、第131巻(1984年)1427頁から1433頁(J. Electrochem. Soc. 131, (1984) pp 1427-1433)やブイ・エル・エス・アイ、マルチレベルインターコネクションコンファレンス

面に残らずWを成膜する方法がある。

また、最近、還元ガスとしてH₂の代わりにSiH₄系ガスを用いる方法が報告されている。例えば、ECS日本支部第1回シンポジウム(1988年)「超LSI用CVD技術」予稿集、第48頁から第65頁に配載されている。この方法を用いれば、基板加熱温度を250～320℃という低温下で高速成膜することができるとされる。しかし、この方法の場合340℃以上では選択性が失われ、選択的に穴埋めすることはできない。

(発明が解決しようとする課題)

上述した従来技術においては、選択CVDによってWを成長させようとする下地金属表面の処理については十分な配慮がなされていなかった。そのため、スルーホールにおける導通が不十分となったり、ホール部における導通は良好であっても配線自体の抵抗が上昇する、あるいはスルーホール下地の表面を汚浄化するための処理を行うことにより酸化膜上にもWが形成され、隣接するスルーホール間の短絡を生ずる等の問題があった。

ス、予稿集(1987年6月)132頁から157頁(Proc. of VLSI Multilevel Interconnection Conference (June 15-16, 1987) pp 132-157)等において論じられている。しかし、これらに述べられている方法を用いても、Al配線上に存在する酸化膜や(1)の反応で生成するAlF₃といった絶縁物がスルーホール内でのWとAlの界面に残留し、スルーホール部において良好な導通を得ることが困難であった。これを解決する方法として、ブイ・エル・エス・アイ、マルチレベルインターコネクションコンファレンス予稿集(1987年6月)208頁から215頁(Proc. of VLSI Multilevel Interconnection Conference (June 15-16, 1987) pp 208-215)に開示されているように、基板温度を380℃以上に加熱して成膜する方法や、東芝レビュー第41巻12号988頁から991頁に開示されているように、Al上に薄いMoSi₂膜を設け(厚さ約500Å)AlとWの間にMoSi₂を介在させることによりAl表面酸化膜やAlF₃が界

すなわち、微細孔を形成した直後の下地金属表面は、微細孔を設けるために施したホトエッチングプロセスに伴う汚染物が付着していたり、ヘロゲン系ガスをエッチングガスとして用いているため防食処理として積極的に酸化膜(例えば下地金属がAlの場合Al₂O₃等)を形成しているため、清浄な金属表面が露出しておらず、Wを成長させた後も下地金属とWの界面に導通を低下させる不純物が残存することになる。この界面に残存する酸化物等は、Wを形成させる基板温度を300℃以上にすることによりWP₂のエッチング作用や加熱時の膜中拡散等により低下し、良好な導通が得られる場合もあるが、基板ごと微細孔の下地表面状態が異なると、必ずしも再現性良く良好な導通が得られる訳ではない。また、良好な導通が得られた場合でも、ArスパッタエッチングとAlのスパッタリング成膜の連続処理で形成したAl/Al界面における導通抵抗に対し約5~10倍と高くなる。このため、上述したW選択CVDによって形成されるW/Al界面の導通に再現性が得られ

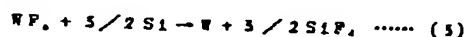
ないことや導通抵抗が高くなることに對し、Al上にMoSi₂膜を付けた(厚さ約500Å)複層構造のAlを下層の配線として用いる方法が提案された。すなわち、微細孔底部の露出部をAlよりも酸化し難いMoSi₂膜にすることにより界面の残存O(酸素)を低減させ、さらに上記(1)式による高気圧の低い絶縁性のAl₂O₃が界面で生成しないため、形成されたW/MoSi₂/Al界面の導通抵抗はAl同士の導通抵抗とほぼ同じと良好な値になる。しかし、この方法で行うには、MoSi₂とAlの重ね膜の配線を形成するためのエッチングを必要とすることや、抵抗値の高いMoSi₂を用いることによる配線抵抗の増大といった問題が伴う。この抵抗増大は、MoSi₂の膜厚がAlの膜厚と比べ極めて薄いため、DRAMやSRAM等のMOSLSIの場合には全く問題にならないが、高速性を売り物としているパイポーラやバイCMOS等のLSIにおいては少しの配線抵抗の増大であっても重要な問題となってくる。

一方、微細孔底部の下地にAlを用い、この下

地表面を清浄化(Al表面のAl₂O₃除去を含む)してからWを穴埋めする方法も幾つか試みられている。下地表面を清浄化する方法として、フッ酸(HF)あるいはフッ化アンモニウム(NH₄F)等のフッ酸系溶液によるウェットエッチング処理、またはAr⁺イオンによるスパッタエッチング処理がある。しかし、前者の場合、Al表面酸化膜を十分除去するためには同時に絶縁膜のエッチングも起こるためスルーホール径が広がるという問題がある。さらに、洗浄乾燥時に再びAl表面の酸化や腐食が発生するといった問題も生ずる。また、後者のスパッタエッチング処理は、下地表面を物理的に除去するため、清浄な下地面を露出できる方法で、スパッタAl膜の多層配線における下地前処理法として用いられている。しかし、この方法の場合、以下に述べるようにスパッタエッチングの際、絶縁膜も同時にスパッタエッチングされることが原因で、下地前処理後の選択CVDにおいて選択性が低下することが明らかとなった。絶縁膜がスパッタエッチングされると元素のスペ

クト収率の違いにより、絶縁膜の表層部の組成が変化する。例えば、SiO₂膜ではO原子の方がSiよりスペクタされ易いため、表層部はSiリッチな組成となる。すなわち、活性なSi原子が絶縁膜表面に存在することになる。この現象はX線電子分光法(XPSまたはESCA)により調べられており、例えばジャーナル オブ バキューム サイエンス テクノロジー A3, 5(1985年)第1921頁から1928頁(J. Vac. Sci. Technol. A3(5)(1985) pp1921-1928)やジャーナル オブ フィジックス ディー: アプライド フィジックス 第20巻(1987)第1091頁から1094(J. Phys. D: Appl. Phys. 20(1987) pp1091-1094)において論じられている。

このような条件で上述したW選択CVDを行うと、下配反応によりWの成長が進行するものと推定される。



従って、SiO₂上でもWが成長し、選択性が低下

することになる。このことは、W以外の選択CVDでも同様であり、選択CVDは基板下地の各表面部での化学的活性の差を利用しているため、成長して欲しくない部分、つまり絶縁膜表面がスパッタされ活性化すれば選択性は低下することになる。絶縁膜上に金属が成長すると、隣接するスルーホールとの短絡の可能性が生じると共に、絶縁膜上に形成された金属膜は剥離し易いため、基板上のごみとなって残り、歩留り低下を引き起こす。このスパッタエッチングによる選択性低下を起こさないようにするため、NF₃、CF₄、C₂F₆、BCl₃等のハロゲンガスあるいはハロゲン化合物ガスのプラズマによるケミカルエッチングでAl表面の酸化膜を除去する方法がある。しかし、NF₃やCF₄のフッ素系のハロゲン化合物ガスを用いると、スルーホール下地のAl表面酸化膜のエッチングと同時にオーバーエッチ時に下地Alがスルーホール側壁に付着して、その後のWのCVD時にその側壁部のAlを核としてWが成長して埋め込み形状が劣化するという問題が生ずる。また、

C₂F₆を用いた場合にはエッチング後に残留したC₂F₆がAl腐食を引き起こすという問題が生ずる。さらにBCl₃を用いた場合には、スルーホール底部のAl表面上にBが残留し、その後に成膜したWとAlとの界面の接着力を低下させ、W/Al界面部において剥れが起こるという問題があった。

本発明の目的は、W選択CVDを代表とする選択CVDによる微細孔穴埋め法において、微細孔下地を清浄化するための処理を行っても選択性が低下せず、埋込み形状の劣化やAl腐食、膜の剥れといった副作用の生じない、良好な導通をもって良好な埋め込みが行える微細孔への金属穴埋め方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記目的は、Wの選択CVDによるスルーホールの埋め込み方法において、

(1) 基板上の絶縁膜表面の活性化を伴わない微細孔底部下地表面の清浄化処理(表面酸化物層等の除去処理)と、

(2) WF₆ガスと還元ガス(H₂、SiH₄等のシ

ラン系ガスの単独あるいは混合ガス)を用いたWの選択CVDによる微細孔への金属穴埋め処理を順次行うことにより達成される。

上記の処理のうち(1)に関しては、NF₃、CF₄、C₂F₆、SiF₄等のフッ素系のケミカルエッチング用ガスと、C₂F₆、BCl₃、CCl₄、C₃F₈、SiCl₄等の塩素系のケミカルエッチング用ガスを混合して、その混合ガスの単独あるいはAr等の不活性ガスに添加したガスのプラズマ処理により、絶縁膜表面の活性化を伴うことなく微細孔底部の下地表面酸化膜の除去を行うことができる。これが従来技術のように、Arガスのみのプラズマを用いてArイオンによるスパッタエッチを行った場合には、先に述べたように元素のスパッタ収率の違いにより、絶縁膜表面部がSiリッチとなり活性化されてしまうが、ハロゲンガスのプラズマでは、たとえ部分的にSiリッチになっても即座にハロゲンイオンあるいはラジカルによりSiリッチな部分が除去され、最終的に絶縁膜表面が活性化されることはない。むしろ、絶縁膜の成膜時

に形成された欠陥等によって由来するSiリッチな活性部分が除去されることにより、W成膜時の選択性が処理しない場合よりも向上する。ただし、フッ素系単独のプラズマの場合には先に述べたように、W選択CVD時に埋め込み形状の劣化が生じ、塩素系単独のプラズマの場合にはAl腐食やW/Al界面部での膜の剥れが生ずるという問題があり、フッ素系と塩素系を混合して用いることが、これらのハロゲンプラズマによる副作用に対し有効である。

さらに、上記(2)のW選択CVD処理については、選択CVD用としてセットアップされたCVD反応容器内でWF₆とH₂あるいはSiH₄等の還元ガスの混合ガスを加熱した基板上に導入する1段CVD法を用いること、あるいはWF₆単独もしくはAr等の不活性ガスで希釈したガスを流した後、WF₆と上記還元ガスを加熱した基板上に導入する2段CVD法を用いること、またはWF₆とH₂を流した後WF₆と他の還元ガスを流す2段以上のCVD法等を用いることによって選

成される。還元ガスとしては、 H_2 、 SiH_4 、 SiH_2 、 H_2 、 BH_3 、 PH_3 等を単独あるいは組み合わせて用いることができる。

本発明で用いるケミカルエッチングガスのプラズマ処理装置では、通常行われているように高周波（好ましくは10kHz以上）でプラズマを発生させる。ただし、プラズマを発生させた際、処理チャンバ壁等をスパッタし、ウェハ上に金属汚染物が付着すると、その後の $W-CVD$ において、それを核に W が成長するため、選択性の低下を招くことがある。したがって、プラズマ処理装置としては、高周波をブロッキングキャパシタを介して電極に印加する時、基板が負に帯電するいわゆるカソードカップリング方式とし、かつ、基板表面に近接し、金属汚染源となる部分は石英板で覆うような構造とすることが本発明の効果を発揮させる上で重要である。

〔作用〕

上述した、絶縁膜表面の活性化を伴わない微細孔底部下地表面の清浄化処理は、ハロゲン系ガス

Ar ガス単独よりもエッチングレートが大きくなる。これは、物理的な効果に加えて化学的な効果が作用しているためと考えられる。特に、 NF_3 を添加した Ar/NF_3 混合プラズマおよび、 BCl_3 を添加した Ar/BCl_3 混合プラズマでは、 Ar スパッタエッチの約4倍とエッチングレートが大きくなり、化学的な効果（ケミカルエッチング）が支配的に作用していることがわかる。

また、微細孔底部下地材質が Al 配線（微量の Si や Cu 等を含む場合もある）であり、清浄化処理に塩素系のハロゲンガスをを用いると、 W 成長後に、基板を大気中に取り出した際、大気中に含まれる水分と反応して Al 配線を腐食させるような $AlCl_3$ 等の物質が残留することになるが、塩素系にフッ素系のハロゲンガスを混合すると腐食を低減する作用がある。そもそも、上記清浄化処理というのは、 Al 配線上の汚染物や Al 表面酸化膜を除去するのが目的であり Al 配線をエッチングすることは目的ではないが、塩素系のハロゲンガスをを用いると清浄な Al 表面が出た後は、仮

プラズマにより物理的と化学的な両方の作用によって行うことが可能となる。この時、 Ar 等の不活性ガスを混合させることにより物理的なエッチングの効果（清浄化作用）を高めることができる。過剰の不活性ガスに対し、微量のハロゲン系ガスの混合ガスのプラズマであっても、プラズマ中のガスやイオンとの衝突等によりエネルギー移動が行われ、化学的なエッチング作用は失われず、物理的な清浄化作用と絶縁膜の安定化作用は同時に進行する。さらに、上記清浄化作用を、以下の実験データにより確認した。 Si ウェハに、電子ビーム蒸着法により Al_2O_3 （アルミナ）膜を形成したサンプルを用い、 Al_2O_3 の初期膜厚および各種ガスのプラズマ処理を行った後の膜厚をエリブソメータにより測定し、各種ガスプラズマにおけるエッチングレートを調べた。実験データを第9図に示す。 Ar ガス単独のプラズマである Ar スパッタエッチと、これに少量の NF_3 ガス、あるいは Cl_2 、 BCl_3 ガスを添加した混合プラズマとを比較すると、同一圧力下でも添加した場合の方が

にプラズマを停止しても Al のガスエッチングが進行し、腐食促進成分である $AlCl_3$ が生成してしまふ。ところが、フッ素系のハロゲンガスを添加すると清浄な Al 表面が出て直ちに極めて高気圧の低い AlF_3 が生成し、これが塩素系ガスによる Al のガスエッチングのストップとして作用し、余分な $AlCl_3$ を低減する。さらに、 BCl_3 のような Cl 以外の元素を含む塩素化合物ガスをを用いた場合には、 Al 表面に B が残留し、これがその後に $W-CVD$ で形成した W/Al 界面において、 W と Al の接着力を低下させ剥れが生ずるという問題がある。ところが、フッ素のハロゲンガスを添加すると BF_3 というガスを形成するため、 Al 表面に B を残留させず膜の剥れを生じさせなくする作用がある。

第1表は、各種ハロゲンガスの単独あるいは混合におけるプラズマエッチング後の Al 表面性状を調べた結果を示すものである。第1表において、成膜のラグタイム（秒（sec））というのはプラズマ処理後の $W-CVD$ における W 膜が形成される

試料	外装プロセス	処理時間 (min)	XPS測定結果 (原子%)			
			C	O	Al	F
1	NP, プラズマエッチ (10 min)	35	18.7	24.1	2.5	4.0
2	CE, プラズマエッチ ⁰¹	30	15.5	21.5	2.5	0.2
3	BCF, プラズマエッチ ⁰²	30	22.2	21.5	2.5	0.2
4	CE, NP, 混合プラズマエッチ ⁰³	30	15.5	21.5	2.5	0.2
5	BCF, NP, 混合プラズマエッチ ⁰⁴	45	15.5	21.5	2.5	0.2

01 処理条件 (15-310, 100 Torr, 250°C)

02 処理条件 (15-310, 100 Torr, 250°C)

03 処理条件 (15-310, 100 Torr, 250°C)

04 処理条件 (15-310, 100 Torr, 250°C)

05 処理条件 (15-310, 100 Torr, 250°C)

06 処理条件 (15-310, 100 Torr, 250°C)

07 処理条件 (15-310, 100 Torr, 250°C)

08 処理条件 (15-310, 100 Torr, 250°C)

09 処理条件 (15-310, 100 Torr, 250°C)

10 処理条件 (15-310, 100 Torr, 250°C)

なわち、選択CVDプロセスは微細孔のみをWを埋め込み平坦化する作用を有する。なお、本発明で用いる微細孔下地とは、AlあるいはAlを主成分とする珪酸層、ノンドープおよびドーピングされたSi層、 MoSi_2 、 WSi_2 、 TiSi_2 、 PtSi あるいはTiW等バリア層で、WF₆が直接反応するか、あるいはその下地上で還元ガスが微細孔内に入り込んでWF₆を還元させるような下地すべてを指している。また、絶縁膜とは、熱酸化膜、熱窒化膜、PSG、BPSG、プラズマ酸化膜、プラズマ窒化膜等の無機絶縁膜、あるいはSiO₂、PIQ等の有機絶縁膜等LSIに使用されるすべての絶縁膜を指している。

(実施例)

以下、本発明の実施例について、5つの場合に分けて図面を用いて説明する。まず、本発明のスルーホールへのW選択埋め込み方法のうち、前処理としてCE、にNP₂を添加したガスのプラズマによるエッチング（以下CE₂:NP₂混合プラズマエッチと呼ぶ）を行ったものを（実施例1）に示す。

までの時間を示し、Al₂O₃等の揮発成分が多く表面に残留しているもの程、あるいは膜形成を阻害する物質が表面に多く存在しているもの程、長くなると考えられるが、塩素系にフッ素を混合することによりラグタイムが短縮される作用のあることが分かる。さらに、各処理後の表面をESCAで分析した結果を示したが、サンプルをいったん大気中に出しているため、ほとんどCは見られないが、フッ素系ヘロゲンガスを混合することにより残留Wが減少する作用のあることが分かる。しかし、余り多くフッ素系ヘロゲンガスを添加すると、NP₂単独のプラズマエッチングの場合のように、多量のAl₂F₃（絶縁性）をAl表面に形成し、後述の実施例においても述べるが、導通に影響を与えるため好ましくない。

これらの前処理を行った後、WF₆とH₂あるいはSiH₄等の還元ガスを用いた選択CVDを行うことにより、絶縁膜上には全くWを形成することなく微細孔底部の下地上のみに、下地との反応あるいは還元ガスとの反応によりWが成長する。す

さらに同様に前処理としてBCF、にNP₂を添加したガスのプラズマによるエッチング（同様にCE₂:NP₂混合プラズマエッチ）を行ったものを（実施例2）に示す。また、NP₂、CE₂、BCF₂のそれぞれのヘロゲンガスのプラズマによるエッチング（それぞれ、上記と同様NP₂、プラズマエッチ、CE₂、プラズマエッチ、BCF₂、プラズマエッチと呼ぶ）を行ったものを（比較例1〜3）に示す。（実施例1）

第1図は、本発明におけるスルーホールへのW埋め込み方法のうち、前処理としてCE₂:NP₂混合プラズマエッチを行った場合のプロセスフローを示す。第4図は、本発明に用いた穴埋めの選択CVD装置を示している。第6図を参照しながら第1図に基づいて本実施例を説明する。第4図のロードロック室1に基板9を設置した後、ロードロック室1を真空排気する。10⁻⁴ Torr程度まで真空排気した後、同室内にあるランプヒータ（図示せず）で基板9を200℃程度に加熱し、基板9に付着した水分を蒸発させる。加熱中に、

基板9からの水分の蒸発によるロードロック室1内の圧力の上昇が停止(約2分経過後)するのを確認した後、加熱を停止し、ゲートバルブ4, 5を開放し、基板9をスパッタエッチ室3に基板搬送機構(図示せず)により搬送し設置する。このスパッタエッチ室3は、あらかじめ 10^{-7} Torr程度までクライオポンプ(図示せず)により真空排気しておく。また、スパッタエッチング時の酸化を生じさせないようにスパッタエッチ室3のリークレートは 10^{-4} Torr・ℓ/秒以下に抑えておく必要があるが、この値は少なければ少ない程好ましい。このスパッタエッチ室3は、基板9だけを清浄化し、スパッタエッチ室3内壁や電極8からの金属汚染等が基板9に付着せぬように、基板9のカソード電極8はカソードカップリングとし放電中は基板9に負電位のバイアスが印加され、放電中のイオンがスパッタエッチ室3内壁を極力スパッタせずカソード電極8側にある基板9だけをスパッタするように構成されている。また、このカソード電極8には、基板9外周のカソード電

極8突出部からの金属汚染を極力抑えるため石英カバー(図示せず)を設けている。基板9のスパッタエッチ室3への搬入に伴うゲートバルブ5の開放により、スパッタエッチ室3内の圧力は若干上昇するが、基板9設置後にゲートバルブ5を閉じると同時に元の圧力まで回復する。これを確認した後、Arガスをスパッタエッチ室3に導入する。同時に、あらかじめ $Cl_2:NF_3=1:4$ に混合したガスをスパッタエッチ室3に導入する。本実施例では単にガス導入の際に用いるマスフローコントローラ(図示せず)が一つしかなかったために混合ガスを用いたが、2つのマスフローコントローラを用いれば、混合比も自由に変化させることが可能となる。本実施例における $Cl_2:NF_3=1:4$ という混合比の値は特に重大な意味がある訳ではなく $1:10\sim1:1$ であっても本実施例と同様の効果があると考えられる。次に、高周波電源13によりスパッタエッチ室3内のカソード電極8に高周波電力を印加し、放電させ $Cl_2:NF_3$ 混合プラズマを発生させる。所定

時間の間放電させた後、Arガス、 $Cl_2:NF_3$ 混合ガスの導入および高周波の印加を停止し、放電を停止する。スパッタエッチ室3内の圧力が再び 10^{-7} Torr程度に回復したことを確認後、ゲートバルブ5を開け、基板9をあらかじめ 10^{-3} Torr以下に真空排気してある成膜室2に基板搬送機構(図示せず)により搬送する。基板9を成膜室2に搬送、設置した後、ゲートバルブ5を閉じ、Arを基板9裏面側に導入し、成膜室2内の圧力が徐々に上昇し始めるのと同時にゲートバルブ4を閉じ、Arガスを成膜室2に導入する。成膜室2において、基板9は基板加熱用ハロゲンランプ6により石英窓14を通して赤外線を受け所定温度まで加熱される。基板加熱用ハロゲンランプ6のパワーは、石英窓14と基板9裏面の間に設置された熱電対7、およびフッ化カルシウム(CaF_2)窓15を通して、基板9裏面から放射される赤外線をモニタして基板9温度を測定できるように設置された赤外放射温度計10によってコントロールしている。また、成膜室2内壁は

水冷し、基板9面を除く成膜室2内壁の温度は基板9加熱時にも実質的に成膜反応が進行しない十分な温度まで(約 120°C 以下に)下けてある。基板9が所定温度まで加熱された後、Arに加え WF_6 と SiH_4 を導入し、Wを選択成長させる。所定膜厚まで成長させた後、Ar、 WF_6 、 SiH_4 の導入を停止すると共に、基板加熱用ランプ6を消灯させ真空排気する。ゲートバルブ4を開け基板9をロードロック室1に搬送する。ゲートバルブ4を閉じ、 H_2 を導入リークさせ同時に基板9を冷却させて、ロードロック室1内圧力が大気に到達した後基板9を取り出し、Wの穴詰め処理を終了する。

上記プロセスにおける処理条件の一例を、他の実施例および比較例と共に、第2表の(実施例1)の欄に示す。なお、基板としては、第7図(a)、(b)、(c)に示すごとく、Si基板21上に形成したAl₂O₃配層22上にプラズマCVD等によりSiO₂膜23を成膜した後、ホットエッチングにより $1\mu\text{m}$ 角の微細孔(深さ $1.2\mu\text{m}$)を多数個開

表 2 続

例	作 業 条 件	選択性	孔の形状	コンタクト抵抗 ($\Omega/\mu\text{m}^2$)	選択性 ¹⁾ (%)	備 考
実施例1	$\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合プラズマエッチ ¹⁾ + $\text{Ar}-\text{CF}_4$ ²⁾	○	△	0.30~0.45	95~100	
実施例2	$\text{BCl}_3/\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合プラズマエッチ ¹⁾ + $\text{Ar}-\text{CF}_4$ ²⁾	○	○	0.30~0.45	98~100	
比較例1	H_2/Ar プラズマエッチ ¹⁾ + $\text{Ar}-\text{CF}_4$ ²⁾	○	○	0.27~0.40	5以下	孔が狭く、 孔の深さの浅い 部分が多い
比較例2	Cl_2/Ar プラズマエッチ ¹⁾ + $\text{Ar}-\text{CF}_4$ ²⁾	○	×	0.43~1.20	5以下	孔の深さの浅い 部分が多い
比較例3	BCl_3/Ar プラズマエッチ ¹⁾ + $\text{Ar}-\text{CF}_4$ ²⁾	○	×	0.43~0.54	95~100	

・試験条件 (1) SiO_2 - 薄膜化 SiO_2 , 7-15℃
 ・ $\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ プラズマエッチ: $\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 1/1/100$ (mmol), 10 Torr, 150℃, 10 min (上と同じ)
 ・ $\text{BCl}_3/\text{H}_2/\text{Ar}$ プラズマエッチ: $\text{BCl}_3/\text{H}_2/\text{Ar} = 1/1/100$ (mmol), 10 Torr, 150℃, 10 min (上と同じ)
 ・ H_2/Ar プラズマエッチ: $\text{H}_2/\text{Ar} = 1/1/100$ (mmol), 10 Torr, 50℃, 10 min (上と同じ)
 ・ Cl_2/Ar プラズマエッチ: $\text{Cl}_2/\text{Ar} = 1/1/100$ (mmol), 10 Torr, 150℃, 10 min (上と同じ)
 ・ BCl_3/Ar プラズマエッチ: $\text{BCl}_3/\text{Ar} = 1/1/100$ (mmol), 10 Torr, 150℃, 10 min (上と同じ)
 ・ CF_4 条件: $\text{H}_2/\text{Ar} = 1/1/100$ (mmol), 10 Torr, 150℃, 10 min (上と同じ)

が極めて良好であることを確認した。また、導通評価については、上記テスト用基板が W 穴埋め後に上層 Al 配線を形成すると、4000~20万個連続スルーホールチェーンの直列抵抗が測定されるようになっており、 Al 配線抵抗分を引いた抵抗値をスルーホールの数で割ったものを W/Al 界面部におけるコンタクト抵抗とした。本実施例においては、 $0.30 \sim 0.45 \Omega/\mu\text{m}^2$ と Al/Al 界面部のコンタクト抵抗の約6~10倍と良好な値を示した。この値は、475℃、90分の熱処理後においてもほとんど変動がなかった。

(実施例2)

上記実施例1と同一の装置、基板を用い、実施例1において用いた $\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合プラズマエッチの代わりに、 $\text{BCl}_3/\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合プラズマエッチによって Al 表面酸化膜除去の前処理を行った以外はすべて実施例1と同じ条件で行った(第2表の実施例2参照)。本実施例における金属穴埋め方法のプロセスフローを第2図に示す。本実施例においては、 Cl_2 の代わりに BCl_3 を用いた場

口させたテスト用基板を用いた。第7図(a)に第1図の処理をする前の基板の微細孔(スルーホール部)の拡大断面図を示す。第7図(a)において、21は Si 基板、22は下地 Al 配線、23はプラズマ SiO_2 膜、24は開口部の Al 配線上の表面酸化膜である。第7図(b)に $\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ プラズマエッチ処理を行った後のスルーホール断面図を示す。第7図(b)においては、第7図(a)に見られた Al 表面酸化膜24は取り除かれている。第7図(c)に W 埋め込み後のスルーホール断面図を示す。第7図(c)においては、 Al 配線22上に直接 W 膜27が成長し、スルーホールが埋め込まれている。

次に、本発明における W 膜による穴埋めを実施した基板について、選択性および微細孔導通部のコンタクト抵抗について評価した。これらの結果は、後述する他の実施例および比較例の結果と合わせ第2表に示す。選択性については、1 μm 厚さに W を埋め、鏡の倍率を2000倍にしたが、視野の中には W の粒子は全く観察されず、選択性

合を比較するために行った。選択性に関しては、実施例1と同様に極めて良好であった。さらに、実施例1では W 埋め込み直後には見つからなかった Al の腐食が、3日後にパッド部分でわずかながら見つかったのに対し、本実施例では、 W 埋め込み後3日間経過しても Al 腐食は見つからなかった。また、導通評価においても実施例1と同様に $0.30 \sim 0.45 \Omega/\mu\text{m}^2$ と良好なコンタクト抵抗値を得た。

(比較例1)

上記実施例1と同一の装置、基板を用い、実施例1において用いた $\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合プラズマエッチの代わりに、 H_2/Ar ガスのみのプラズマエッチによって Al 表面酸化膜除去の前処理を行った以外はすべて実施例1と同じ条件で行った(第2表の比較例1参照)。本比較例におけるプロセスフローを第3図に示す。本比較例においては、 $\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合ガスの代わりに H_2/Ar ガスのみを用いた場合を比較するために行った。選択性に関しては実施例1と同様に極めて良好であった。また、

Al 腐食も3日間経過しても見つからなかった。しかし、導通評価において導通の取れたものに関しては実施例1と同様の $0.27 \sim 0.40 \Omega / \text{mm}^2$ と良好なコンタクト抵抗値を得たが、実施例1や実施例2において歩留りがほぼ100%に近い値が得られたのに対し、加熱処理なしで5%以下、475℃、90分の熱処理を行っても20%程度の歩留りしか得られなかった。これは、先に第1表のB9CAによる表面分析結果で示したように、形成されたW/Al界面にAl₂O₃が多量に存在するためと考えられる。また、本比較例のみWの埋め込み形状において、他の実施例および比較例と異なる結果が得られた。第8図は第7図と同様、スルーホールにWが埋め込まれていくプロセスを示す模式図である。第8図(a)は、第7図(a)と同様、Wをスルーホールに埋め込む前の断面を示すものであるが、NF₃プラズマエッチにおいてスパッタされた下地のAlがリスパッタAl25としてスルーホール側壁に付着し(第8図(b))、その後のWの選択成長において側壁に付着したAl

を核にしてW膜26が側壁成長するプロセスを示している(第8図(c))。他の実施例および比較例においては、プラズマ中のガスにCl₂を含んでいるため、下地Alがスルーホール側壁に付着すると同時にエッチングされ、結果的にAlの側壁付着は起こらない。したがって、第8図(c)に示すようなWの埋め込み形状になることはない。(比較例2)

上記実施例1と同一の装置、基板を用い、実施例1において用いたCl₂:NF₃混合プラズマエッチの代わりに、Cl₂ガスみのプラズマエッチによってAl表面酸化膜除去の前処理を行った以外はすべて実施例1と同じ条件で行った(第2表の比較例2参照)。本比較例におけるプロセスフローを第4図に示す。本比較例は、Cl₂:NF₃混合ガスの代わりにCl₂ガスのみを用いた場合を比較するために行った。選択性に関しては実施例1と同様、極めて良好であった。しかし、W成膜直後にパッド部分において激しいAl腐食が観察された。さらに、導通評価において導通の取れたもの

に関しては実施例1と比較して $0.65 \sim 1.20 \Omega / \text{mm}^2$ と2倍程度のコンタクト抵抗値を示し、また歩留りも加熱処理なしで5%以下、475℃、90分の熱処理を行っても20%程度しか得られなかった。これは、上述したように、激しいAl腐食が生じたためと考えられる。

(比較例3)

上記実施例1と同一の装置、基板を用い、実施例1において用いたCl₂:NF₃混合プラズマエッチの代わりに、BCl₃ガスみのプラズマエッチによってAl表面酸化膜除去の前処理を行った以外はすべて実施例1と同じ条件で行った(第2表の比較例3参照)。本比較例におけるプロセスフローを第4図に示す。本比較例では、Cl₂:NF₃混合ガスの代わりにBCl₃ガスのみを用いた場合を比較するために行った。選択性に関しては実施例1と同様、極めて良好であった。Al腐食も3日間経過しても見つからなかった。また、導通評価においても若干実施例1よりは高いものの、 $0.42 \sim 0.54 \Omega / \text{mm}^2$ と良好なコンタクト抵抗

値を得た。しかし、パッド部分、特に大きな面積(例えば $100 \times 100 \text{mm}^2$ 以上)においてW/Al界面でのWの剥れが生じているのが観察された。

以上、実施例1~2と比較例1~3を例示したが、実施例1においてW埋め込み3日経過後にパッド部分で僅かなAl腐食が見られた以外は、コンタクト抵抗および歩留り、Al腐食、剥れ等の点を考慮すると、本発明の有効性が確認できた。なお、実施例1におけるW埋め込み3日経過後のパッド部分Al腐食は、W埋め込み後に素早く次のプロセスを行うことにより解消されるものと考えられる。

(発明の効果)

以上詳細に説明したごとく、基板上の絶縁膜に基板下地の一部を露出させるために設けた微細孔を、金属の選択CVDにより穴埋めする方法において、本発明の方法、すなわち、選択CVDを施す前に上記基板下地を、あらかじめフッ素系と塩素系のハロゲン混合ガスのプラズマによって、そ

の表面酸化膜の除去を行い、上記プラズマ処理後の下地金属を大気にさらすことなく、金属の選択CVD処理を施すことによって、選択性が良好で、かつAl腐食のなく、下地金属と穴埋め金属間の界面抵抗の低い穴埋めを、埋め込み形状良く行うことができる。このことにより、後細線読孔の穴埋めが必要なLSIや計算機等の多層プリント板等の多層配線の信頼性を一段と向上させることができる。

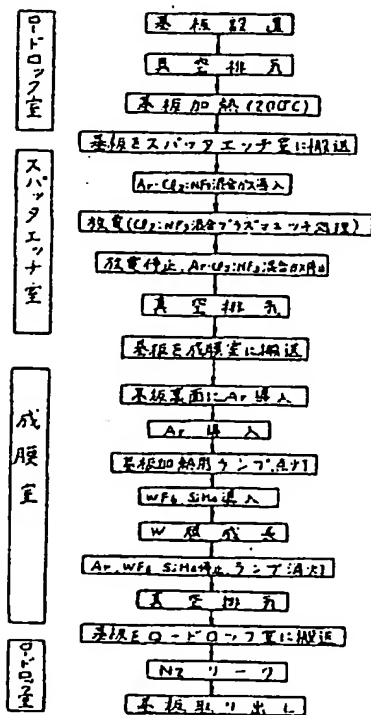
4. 図面の簡単な説明

第1図～第5図は本発明の実施例1～2、比較例1～3において例示したスルーホールまたはコンタクトホールを γ で埋め込む時の選択CVDにおけるプロセスフローを示す模式図、第6図は本発明の実施例1で用いたCVD装置の構成を示す模式図、第7図(a)～(c)は本発明の実施例1におけるスルーホールを γ で埋め込む過程を示す模式図、第8図(a)～(c)は本発明の比較例1におけるスルーホールを γ で埋め込む過程を示す模式図、第9図はArスパッタエッチ、Ar/

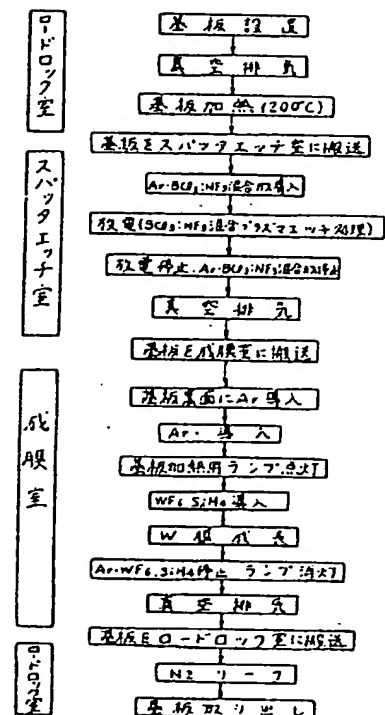
NF₃混合プラズマ、Ar/CF₄混合プラズマおよびAr/BCl₃混合プラズマによるAl酸化膜(Al₂O₃膜)のエッチングレートとプラズマへの投入パワーとの関係を示すグラフである。

- 1…ロードロック室、2…成膜室、
3…スパッタエッチ室、4、5…ゲートバルブ、
6…基板加熱用のハロゲンランプ
7…熱電対、8…カソード電極、
9…基板、10…赤外放射温度計、
11…WF₆、B₂、SiH₄、N₂ガス導入管、
12…Ar、CF₄、BCl₃、NF₃、O₂ガス導入管、
13…高周波電源、14…石英窓、
15…フッ化カルシウム(CaF₂)窓、
21…Si基板、22…Al配線、
23…SiO₂膜、24…表面酸化膜、
25…リスパッタAl、26、27… γ 膜。

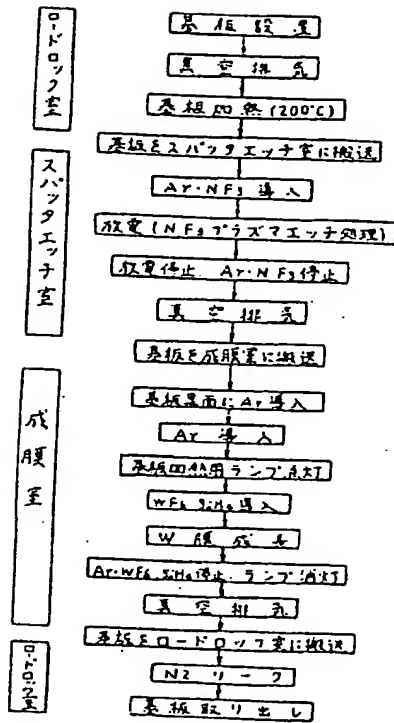
第1図



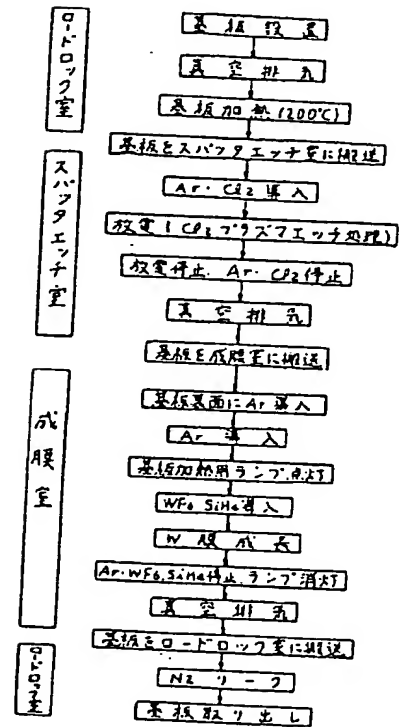
第2図



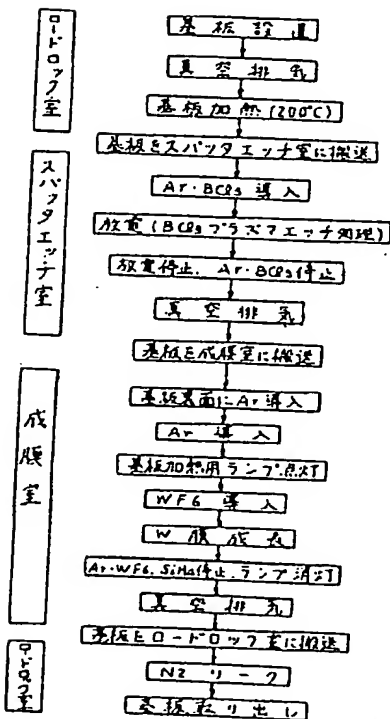
第 3 図



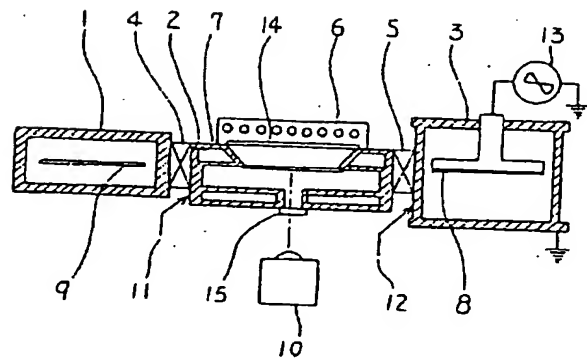
第 4 図



第 5 図

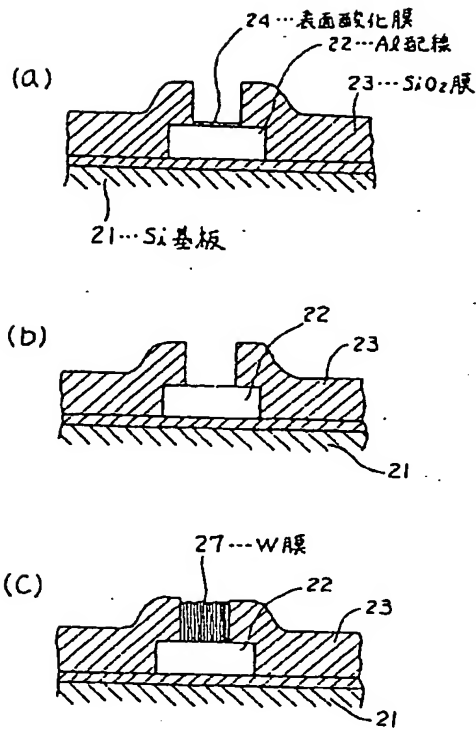


第 6 図

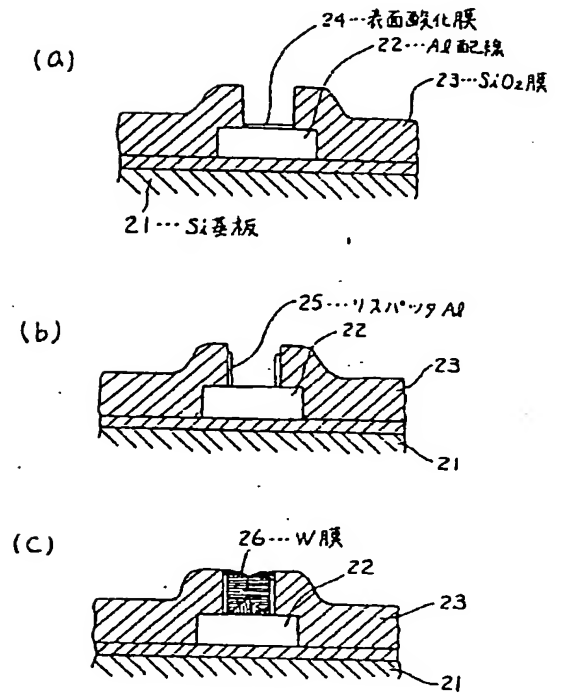


- 1...ロードロツク室
- 2...成膜室
- 3...スパッタエツチナ室
- 4,5...ゲートバルブ
- 6...基板加熱用のハロゲンランプ
- 7...熱電対
- 8...カソード電極
- 9...基板
- 10...赤外線放射温度計
- 11...WF6, H2, SiH4, N2, O2 導入管
- 12...Ar, Cl2, BCl3, NF3, O2 導入管
- 13...高周波電源
- 14...石英窓
- 15...フイルムバルブ (GaF3) 窓

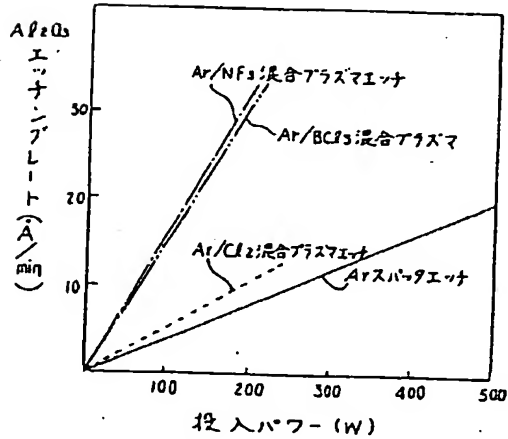
第 7 図



第 8 図



第 9 図



本エッチング条件 (Al₂O₃膜)

Ar スパッタエッチ: Ar 流量 100 sccm, 圧力 10 mTorr
Ar/NF₃ 混合プラズマ: Ar 流量 100 sccm, NF₃ 流量 5 sccm, 圧力 10 mTorr
Ar/Cl₂ 混合プラズマ: Ar 流量 100 sccm, Cl₂ 流量 9 sccm, 圧力 10 mTorr
Ar/BCl₃ 混合プラズマ: Ar 流量 100 sccm, BCl₃ 流量 3 sccm, 圧力 10 mTorr

手 続 補 正 書 (自 発)

特許庁長官 殿
事 件 の 表 示

平成 2 年 7 月 30 日

昭和 2 年 特許願 第 119803 号

発 明 の 名 称 微細孔への金属穴埋めの方法

補 正 を す る 者

特許出願人

株式会社日立製作所

代 理 人

〒100 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
株式会社日立製作所内 電話 東京 212-1111 (代表)
支 店 (6850) 青 島 市 小 川 勝 男

補 正 の 対 象 明細書の詳細な説明の図

補 正 の 内 容

